

H. Vicario

0

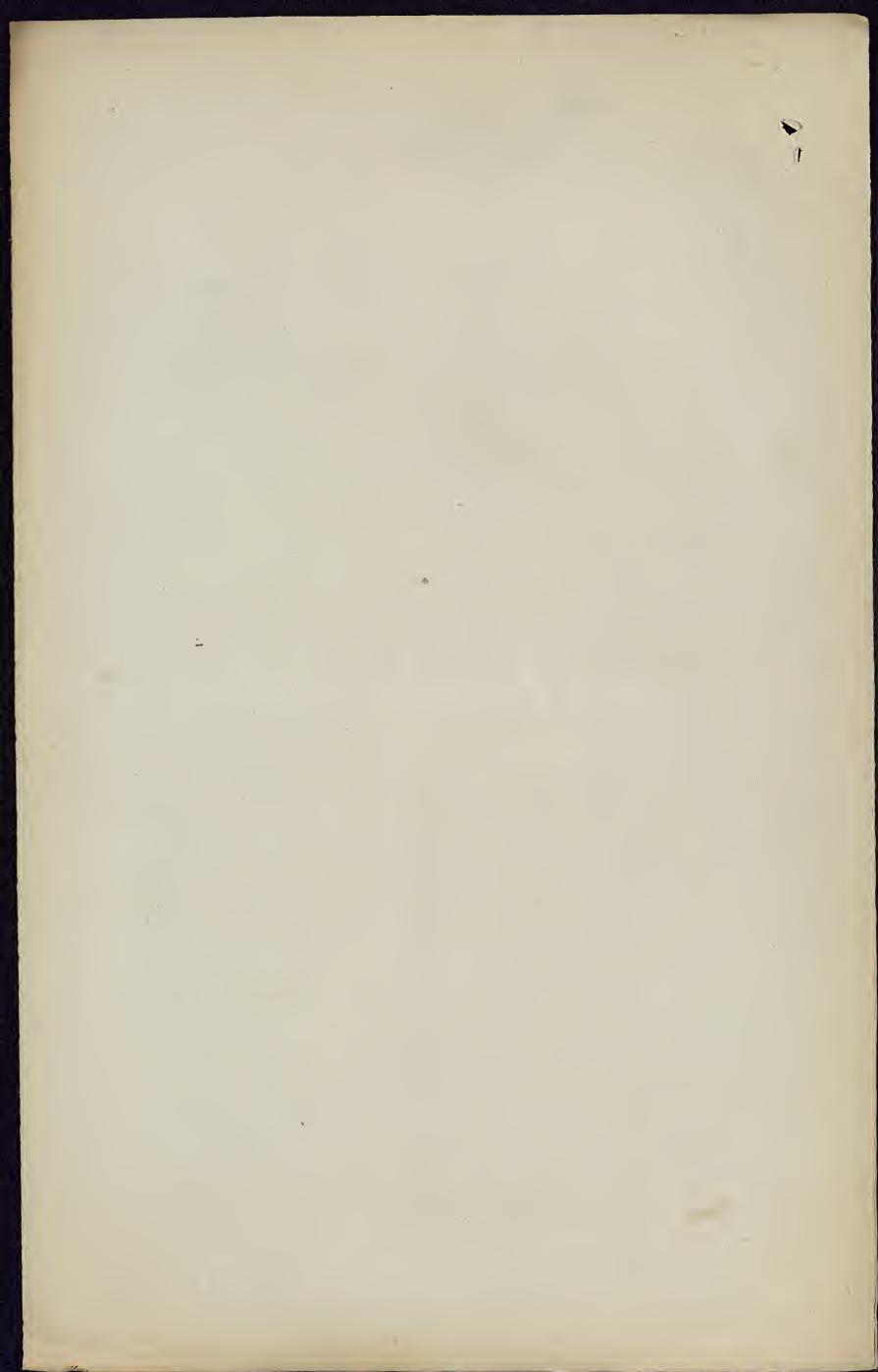
Botanique



Les stipules sont des appendices de l'apparence de feuilles, que l'on trouve à l'aiselle des feuilles et des branches dans un grand nombre de plantes. Les stipules régulières dans certaines familles sont quelquefois d'excellents caractères. Elles dérivent de la gaine, qui est la continuation du tissu de la plante. Chez les ombellifères - on constate une gaine énorme qui subsiste toujours, ou à peu près; dans l'angelique (*Angelica archangelica*) d'assez grandes dimensions notables, ainsi que dans le *Pastinaca sativa*, etc. Chez les rubiacées exotiques. par exemple le café, on remarque deux feuilles opposées - et dans la partie axillaire de la tige, qui sépare les 2 feuilles, une série de petits appendices folioles, qu'on prendrait pour des feuilles, les comparant aux rubiacées indigènes. Chez elles, la garance, les galls, surtout. Les feuilles sont verticillées. On pourrait donc que chez les rubiacées exotiques deux feuilles seulement s'étaient développées et que les autres étaient restées à l'état rudimentaire.

Dans les monocotylédones, ~~les~~ les graminées, il n'y a pas de feuilles, ce sont des gaines embrassant la tige. etc.







## Chimie minérale.

Composés oxygénés de l'azote.

Les composés oxygénés de l'azote sont au nombre de cinq.

le protoxyde d'azote	$\text{AzO}$ (équival.)	ou	$\text{Az}^2\text{O}$ (notation, stœchiométrique)
le bionyde	$\text{AzO}^2$		$\text{Az}^2\text{O}^2$ ou $\text{AzO}^2$
l'acide azoteux	$\text{AzO}^3$		$\text{Az}^2\text{O}^6$ ou $(\text{Az}^2\text{O}^3)$
l'acide hyponitrique	$\text{AzO}^4$		$\text{Az}^2\text{O}^4$ ou $\text{AzO}^2$
l'acide azotique	$\text{AzO}^5$		$\text{Az}^2\text{O}^5$ $\text{Az}^2\text{O}^5$

Les composés possèdent des propriétés communes suivantes.  
Ils sont facilement décomposables par la chaleur; l'acide hyponitrique étant le plus stable mais étant cependant décomposé par les étincelles électriques. L'hydrogène agit sur eux en donnant de l'eau et de l'azote à une température plus ou moins élevée. Sous l'influence de la mousse de platine, il se produit de l'ammoniaque  $\text{AzH}^3$  et de l'eau.

Les propriétés sont générales, Elle s'appliquent à chacun des composés oxygénés de l'azote. Je vais maintenant étudier chacun d'eux en particulier.

O  
Protoxyde d'Azote. ( $\text{AzO}$  ou  $\text{Az}^2\text{O}$ )

Équivalent en poids = 22

Équiv. en volume.  $\text{AzO}$  2v.  
 $\text{Az}^2\text{O}$  4v.

Le protoxyde d'azote a été étudié par Priestly, Darcy et Lavoisier.  
 Il se prépare en décomposant par la chaleur un sel ammoniacal, l'azotate (l'azotate donnerait de l'azote). On introduit dans un ballon l'azotate d'ammoniaque. Le ballon est muni d'un tube absorbant qui se rend sur la cuve à mercure. On chauffe peu et il est surtout très nécessaire de ne pas dépasser  $35^\circ$ , car alors la réaction devient bouillonnante, la décomposition est violente. (M<sup>r</sup> Roche a mentionné un grave accident, arrivé ainsi à une préparateur d'un dentiste du boulevard des Halles.)

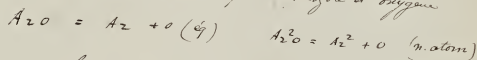
La formule de la réaction et la suivante



En remplaçant  $Az = 14$   $H = 1$   $O = 8$  on obtiendrait le rendement.

Propriétés physiques — Le protoxyde d'azote est un gaz, incolore, inodore, d'une saveur sucrée, un peu soluble dans l'eau et dont la densité est moindre que celle de l'eau, environ 0,89. Il a été liquéfié par Faraday dans un tube recourbé et fermé dont une extrémité plonge dans la glace ou mieux dans un mélange de glace et de sel marin. Cet appareil simple a servi pour beaucoup de liquéfactions et est appelé tube de Faraday. Le gaz se liquéfie donc sous la propre pression, et à une température voisine de  $-8^\circ$  à  $-10^\circ$ .

Propriétés chimiques. Sous l'action de la chaleur, il se décompose en azote et oxygène



L'oxygène le transforme en a. hypozotique  $Az O + 3 O = Az O^4$

L'hydrogène se combine à l'oxygène du protoxyde d'azote pour donner de l'eau et met l'azote en liberté. Mais si l'on fait passer l'hydrogène et le protoxyde d'azote sur de la mousse de platine, l'azote d'abord mis en liberté se combine à l'hydrogène pour donner de l'ammoniaque. La mousse de platine, à cause de sa porosité, emprisonne le gaz et donne lieu à cette réaction que Berzelius avait appelée *action catalytique* de la mousse de platine, force

le protoxyde d'azote entretient la combustion. Si l'on plonge dans un flacon rempli de ce gaz un morceau de phosphore ou de soufre, il brûle avec dégagement de chaleur et de lumière. Un morceau de charbon enflammé y brûle de même. ~~C'est corp. qui dégagera avec l'oxygène~~ Bien qu'il y ait décomposition, il faut que le corps mis en présence du gaz, jouisse d'une plus grande affinité pour l'oxygène que l'azote qui lui est combiné, ou qu'il puisse dégager en se combinant à l'oxygène plus de chaleur que celle dégagée par la combinaison de l'azote et de l'oxygène. (L'azote et l'oxygène ne peuvent pas donner du protoxyde d'azote directement) Cette propriété comburante du protoxyde d'azote l'a fait confondre avec l'oxygène; je vais donner les différences qui existent entre ces deux gaz.

10 Si l'on fait arriver de l'oxygène dans une éprouvette renfermant du

protoxyde d'azote, ce protoxyde s'oxydera davantage et donnera lieu à deux composés oxygénés que j'étudierai plus loin et qui ont l'acid hypozotique, caractérisée par la couleur rouge jaunâtre-bleue, si c'est protoxyde - formation de vapeurs rubicondes. Si le gaz était de l'oxygène, une nouvelle famille d'oxygène ne lui apporterait aucune modification -

2<sup>e</sup>. Une seconde différence sera donnée en considérant la solubilité dans l'eau. Le protoxyde est soluble, l'oxygène ne l'est pas. - En tous cas, le protoxyde est beaucoup plus soluble que l'oxygène -

3<sup>e</sup> par l'eudiomètre. On renferme 100 volumes de gaz dans l'eudiomètre et l'on fait arriver 100 vol. d'hydrogène - On fait passer l'électricité. L'hydrogène se combine à l'oxygène pour donner de l'eau. Dans le cas du protoxyde d'azote 100 v. H se combinant à 50 v. d'oxygène pour donner 100 vol. d'eau et il reste 100 vol. d'azote - corps n'est pas ~~combustible~~ par la combustion. Cette expérience réalise l'analyse du protoxyde d'azote. - Si le gaz avait été de l'oxygène. En 100 vol. d'hydrogène ne se seraient combinés qu'à 50 vol. d'oxygène et il serait resté un résidu de 50 v. d'oxygène entraînant la combustion, ce que l'on aurait constaté au moyen d'une allumette présentant quelques points en ignition - On peut faire arriver quantités suffisantes d'hydrogène et alors.

Si résidu gazeux - Azote. Ce corps était  $\text{AzO}$   
 Si pas de résidu - 0  
 (si on a employé l'eudiomètre à eau, il reste toujours un petit résidu gazeux).

Analyse. - La méthode eudiométrique qui m'a servi à distinguer l'oxygène du protoxyde d'azote peut servir d'analyse -

100 v. de protoxyde.	
ou introduit	100 v. d'hydrogène.
Résidu	150 v. d'Azote.

Donc. 100 vol. de protoxyde renferment 100 v. d'azote unis avec condensation à 50 v. d'oxygène. Soit 2 volumes  $\text{AzO}$  2 v. Azote  $\text{Az}$  1 v. 0 ce qui a fait donner comme formule en notation atomique  $\text{Az}_2\text{O}$ . Il vaut mieux employer l'eudiomètre à mercure que l'eudiomètre à eau.

Car l'eau renferme un peu d'air et au moment du passage de l'électricité un vide se fait, par suite du dégagement de cet air et augmente le volume gazeux restant. - Si on avait employé de l'eau privée d'air par l'ébullition, le gaz s'y serait dissous en petite quantité. De plus l'emploi de l'eudiomètre à eau aurait l'inconvénient de mettre en présence de l'eau un corps qui y est soluble -





On peut faire l'analyse de ce gaz en se servant d'une cloche courbe on enforme un volume déterminé de protoxyde dans la cloche remplie de mercure ~~et~~ et reposant sur la cuve à mercure - On introduit dans l'ampoule un morceau de potassium ou de sulfure de baryum on le chauffe. il absorbe l'oxygène et l'azote restant comme résidu. La considération des densités amenée à la composition ~~du gaz~~ dont la formule est  $\text{AzO}$ . —

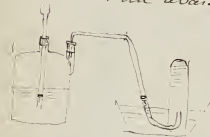
Le protoxyde d'azote jouit de propriétés anesthésiques, qui le font employer aux hôpitaux aujourd'hui. Son action est loin d'être périlleuse, car il excite la gaieté, ce qui l'a fait appeler gaz hilarant du paradi.

Protoxyde d'azote			
	$\text{AzO}^2$	sp. poids	30
sp. en vol.	2		
	4		60
	$\text{AzO}^4$		
	$\text{AzO}^2$		
	$\text{AzO}^4$		

Le bionyde d'azote se prépare par l'action de l'acide azotique sur le cuivre. On introduit dans un flacon tubulé de l'eau, de la limaille de cuivre (ou du fer) la flaque d'un flacon laveur contenant de l'eau ou une limaille alcaline pour arrêter l'acide azotique qui pourrait être entraîné; puis un tube abducteur permettant de le recueillir dans la cuve à mercure <sup>ou verser par un tube à entonnoir de la solution</sup> ou la réaction est la suivante.



au commencement de la réaction, il se passe un fait à remarquer, le bionyde d'azote formé donne avec l'air du flacon de l'acide hyposazotique, qui se dissout dans l'eau et par suite occasionne une élévation de l'eau dans le tube abducteur et un abaissement dans le tube de sûreté, par lequel l'acide est versé.



Quelques instants après, l'oxygène de l'air de l'appareil ayant été employé à la production d'acide hyposazotique, le bionyde d'azote se dégage. Il faut avoir soin de refroidir le flacon producteur, si l'on veut avoir du bionyde pur, car il peut y avoir réduction de l'acide azotique. — De plus, en laissant le flacon s'échauffer, on peut obtenir comme résidu de l'azotate de cuivre bleu on obtient un sous-azotate vert. — Le meilleur moyen pour avoir du bionyde d'azote pur est d'employer le mercure.

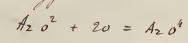
Propriétés. — Le bionyde d'azote est un gaz incolore. On ne peut pas dire s'il est insipide et insipide ~~puisque~~ car, aussitôt à l'air il se change en acide hyposazotique. La densité est plus forte que celle de l'air. ~~Il~~ Il est, longtemps, regardé comme permanent, c'est-à-dire ne pouvant être ni liquéfié ni solidifié, mais



en Décembre 1877. M. Pictet de Guinens et Cailletet (al'École normale de Paris) ont réussi au moyen de leurs appareils à liquéfier

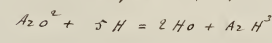
( au moyen d'un très-grand froid et d'une très-forte pression. -

- Donc - action de l'oxygène ou de l'air - production d'acide hypozotique



Hydrogène: L'hydrogène donne de l'eau et de l'azote  $AzO^2 + 2H = 2HO + Az$

En se servant de la moule de platine, on peut constater la production d'ammoniaque -



Le bionyde d'azote entretient la combustion - Le phosphore, le charbon bien enflammés y brûlent, mais avec moins d'éclat que dans le protoxyde d'azote

Le soufre même bien enflammé n'y brûle que difficilement. - Pourquoi? Il y a décomposition, il faut que le corps qu'on met en présence du bionyde dégage en se combinant à l'oxygène plus de chaleur que celle qui se dégage dans la combinaison de l'Azote et de l'oxygène. (L'azote et l'oxygène ne se combinent pas directement).

Le bionyde d'azote joue un rôle très important dans la fabrication de l'acide sulfurique - il sert, en résumé, à transporter l'oxygène de l'air sur l'acide sulfurique -

Analyse - On analyse peut se faire au moyen de l'eudiomètre à eau, au niveau de l'eudiomètre à mercure, on enlève de ce que j'ai dit plus haut pour le protoxyde d'azote: on fait arriver 200 volumes de bionyde, puis 200 vol. d'hydrogène. On fait passer l'étincelle électrique et l'on constate un résidu de 100 volumes d'azote. Or 200 volumes d'hydrogène se sont combinés à 100 vol. d'oxygène pour donner de l'eau (200 vol.) et il est resté 100 v. d'azote. Par conséquent, les 200 volumes de bionyde renferment 100 vol. d'azote et 100 vol. d'oxygène sans condensation. -

De là la formule atomique  $Az^2O^2$  ou  $AzO$ .

On peut encore faire l'analyse au moyen de la cloche courbée - en chauffant du sulfure de baryum ou du potassium dans un volume déterminé de gaz la considération de densité amène à établir la formule  $AzO^2$  équiv.

Donc 2 volumes de bionyde d'azote renferment 1 vol. d'Azote uni à 1 vol. d'oxygène sans condensation. -

Acide azoteux -  $AsO^3$   $As_2O^3$

L'acide azoteux est un corps, très instable, qu'il est impossible de conserver gazeux, mais qui peut être conservé quelques heures lorsqu'il est en solution.

Il est d'une couleur bleu, et son instabilité est ~~due à sa~~ si faible qu'il est mal connue.

Préparation - 1<sup>o</sup> Il se prépare en faisant arriver du brome d'azote et de l'oxygène dans un flacon maintenu à  $-20^{\circ}$ .



2<sup>o</sup> par action de l'ac. hypozotique et du brome d'azote à basse température  
 $AsO^4 + As_2O^2 = 2As_2O^3$

3<sup>o</sup> au partant de l'azotite de plomb  $PbO, As_2O^3$ , et en faisant agir l'hydrogène sulfuré.  
 $PbO, As_2O^3 + HS = As_2O^3, H_2O + PbS$ . - Le sulfure de plomb se précipite et on obtient une solution d'acide azoteux qu'on peut évaporer dans le vide.

Si l'acide azoteux libre ne se conserve pas, il n'en est pas de même des sels, car les azotites sont très stables. - On s'obtient par calcination incomplète des azotats. C'est ainsi que l'azotate de potasse calciné incomplètement donne de l'azotite de potasse  
 $KO, As_2O^5 = 2O + KO, As_2O^3$ .

On traite ensuite par l'alcool qui dissout l'azotite tandis que l'azotate y est insoluble.

Acide hypozotique -  $As_2O^4$   $As_2O^2$  ou  $As_2O^4$

L'acide hypozotique se prépare au moyen de l'azotate de plomb.

1<sup>o</sup> On chauffe dans une cornue de l'azotate de plomb. Il se forme de l'oxygène décomposé en acide azotique et en oxyde de plomb. L'ac. azotique se décompose à son tour en oxygène et acide hypozotique. La formule de la réaction est donc  $PbO, As_2O^5 = PbO + O + As_2O^4$ .

2<sup>o</sup> Il se forme dans un grand nombre de réactions; dans les oxydations au moyen de l'acide azotique. Comme il est le plus stable des composés oxygénés de l'azote il se trouve dans toutes les réactions de ces corps.

Propriétés - L'acide hypozotique est un gaz rouge orangé, d'une odeur caractéristique et d'une saveur brûlante. Il est plus lourd qu'air - sa densité approche de 1,247. Il est soluble dans l'eau. - Il a été liquéfié facilement en le faisant arriver dans un tube en U plongeant dans un mélange de glace et de sel. - Il se présente alors sous l'aspect d'un liquide rouge, qui bout à  $18^{\circ}$  à peu près et qui est à la température ord<sup>re</sup> de vapeurs norm. vap. réfulgentes.

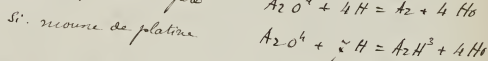


Il attaque les tissus fortement - et colore la peau en jaune. Il devient un tonique dangereux s'il pénètre dans les muqueuses et dans les bronches. - C'est un oxydant énergique. L'oxygène n'a aucune action sur lui, du moins à température ord<sup>re</sup> ou même à température élevée. - La chaleur le décompose difficilement. et sous l'influence d'étincelles électriques, il se décompose en oxygène et azote  $Ar_2O^4 = Ar_2 + 4O$ .

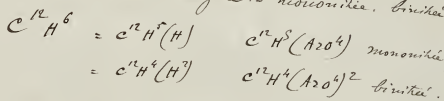
La vapeur d'eau agit sur lui en donnant de l'acide azotique, propriété utilisée dans la fabrication de l'acide sulfurique.

$3 Ar_2O^4 + 2 H_2O = Ar_2O^5, H_2O + Ar_2O^2$   
Le brouillard d'azote au contact de l'air donnera  $Ar_2O^4$ .

L'hydrogène donnera de l'azote et de l'eau ou de l'ammoniaque et de l'eau suivant les circonstances, dans lesquelles on opère



- L'ac. hyponitrique peut jouer le rôle de corps simple - Il peut remplacer l'hydrogène dans certaines conditions. C'est ainsi qu'il se substitue à H dans la benzine pour donner de la nitrobenzine. - monométhyl. brisée.



- L'analyse montre que l'acide hyponitrique renferme pour 4 volumes,  $(Ar_2O^4)$  2 vol. l'azote pour 4 v. d'oxygène condensé en 4 volumes.

## Acide azotique -

L'acide azotique existe sous trois états - anhydre  $Ar_2O^5$

monohydrate  $Ar_2O^5, H_2O$

quadrhydrate  $Ar_2O^5, 4 H_2O$ .

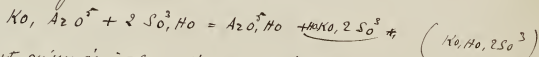
1° L'acide azotique anhydre a été découvert par H. S<sup>te</sup> Clair Deville.  
en faisant passer un courant de chlore sur du nitrate d'argent -

2° Il peut s'obtenir en faisant agir avec précaution, se l'acide phosphorique anhydre sur de l'acide azotique monohydrate. -

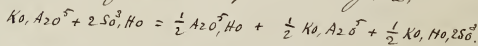
# Acide azotique hydraté :

L'acide azotique est connu depuis fort longtemps. - Raymond Lulle.  
 L'arabe Geber - l'ont connu sous le nom d'eau forte et c'est bien souvent  
 sous ce nom qu'il est désigné.

Préparation - On le prépare en chauffant dans une cornue de l'azotate de potasse (réis)  
 avec 2 équivalents d'acide sulfurique. L'acide sulfurique se combine à la  
 potasse pour donner de l'azotate de potasse ou du nitrate du bitartrate  
 de potasse et l'acide azotique est mis en liberté :-



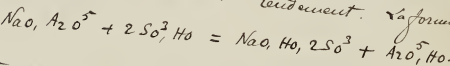
En n'employant qu'un équivalent d'acide sulfurique, on n'aurait qu'un  
 moitié de l'acide azotique. - ~~et si l'on chauffe~~ avec formation, encore de  
 bitartrate de potasse. Si on veut chauffer fortement à servir de façon à le  
 décomposer en sulfate et acide sulfurique qui réagirait sur l'azotate, on décompose  
 l'acide azotique



au commencement de la réaction, l'acide azotique produit ne trouvant pas  
 d'eau pour s'hydrater (car l'acide sulfurique retient son eau énergiquement)  
 se décompose en acide hyponitrique et oxygène. ce qui explique la production  
 des vapeurs nitreuses que l'on aperçoit au début.

Cette préparation de laboratoire, se fait en recevant l'acide azotique  
 distillé dans un ballon plongeant dans une terrine remplie d'eau  
 et sur lequel tombe un courant d'eau. On obtient ainsi l'acide fumant.

Dans l'industrie, on remplace l'azotate de potasse par  
 l'azotate de soude, qui donne un meilleur rendement. La formule  
 de la réaction est



A l'on considère les deux formules. et si on remplace }  
 on peut voir que pour 101 de nitrate de potasse, on } K pour 39  
 obtient 63 d'acide azotique } Na pour 23  
 AzO<sub>5</sub>, HO, tandis que cette } Az - 14  
 même quantité d'acide azotique est donnée par 85 d'azotate } O 8  
 de soude. } H 1  
 Ce dernier produit donne un produit impur, car il est mêlé  
 de chlorure, iodure et bromure de sodium : il est cependant employé de  
 préférence au sel de nitre K<sub>2</sub>O, AzO<sub>5</sub>. Cet azotate de soude se trouve  
 en hautes considérables au Chili. aussi est-il appelé Salpêtre du  
 Chili.

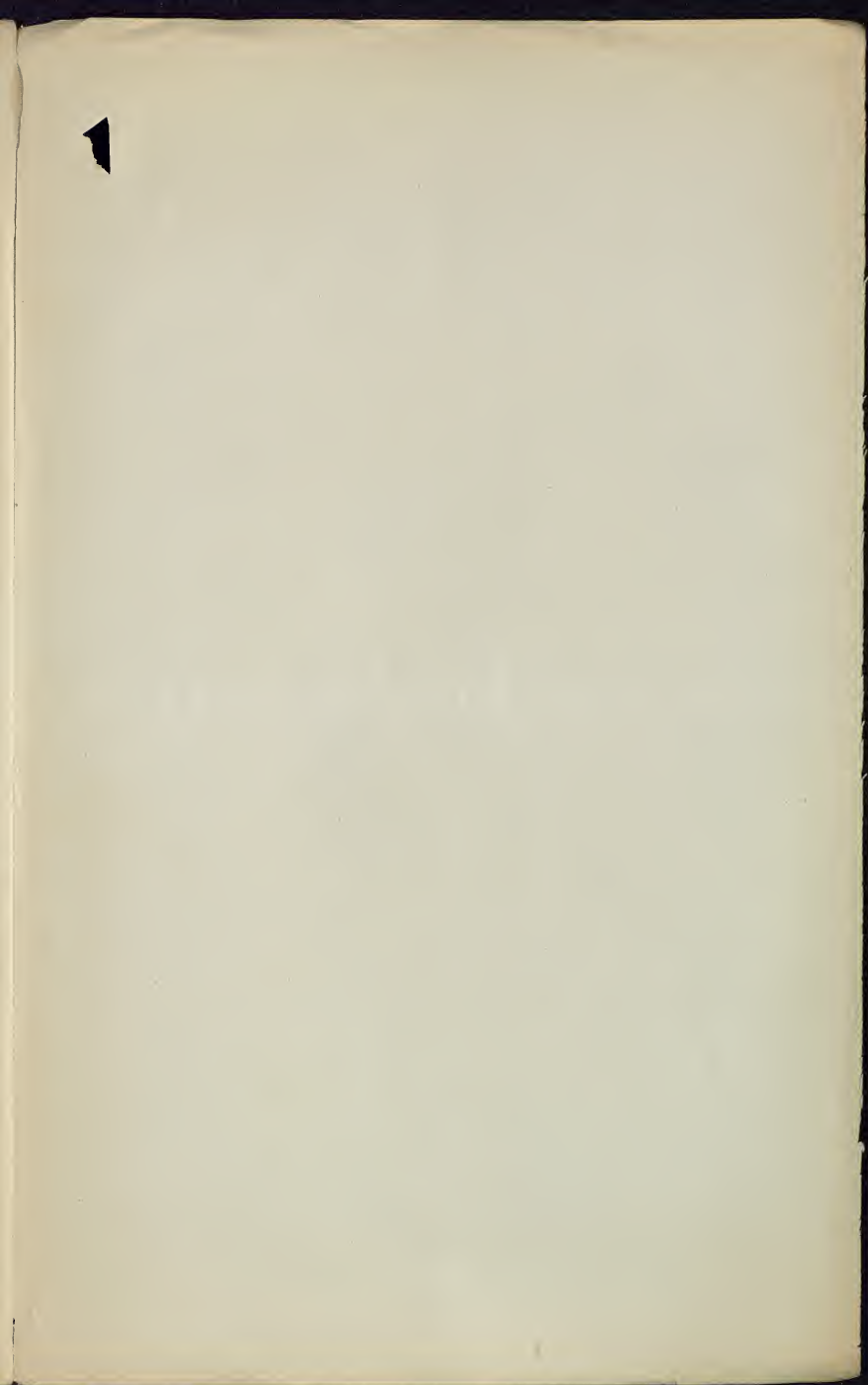


Dans l'industrie, au lieu d'employer de l'acide sulfurique concentré, à 66°, on emploie de l'acide sulfurique à 56° tel qu'il sort des chaudières de plomb, ce qui fait qu'au lieu d'avoir de l'acide azotique monohydraté, on obtient de l'acide azotique quadrihydraté. L'opération se fait dans des cylindres ou dans des fûts. - on introduit le sel de soude, et verse l'acide sulfurique au moyen d'un entonnoir - on le retire, lute l'ouverture avec de l'argile et chauffe. L'acide azotique produit se recueille dans des vases de terre placés au dehors - ces fûts donnent un avantage sur les chaudières, en plomb. car l'acide sulfurique concentré ne les attaque pas, mais elles le sont par l'acide non concentré. - L'acide azotique contient de l'ac. sulfurique. de l'acide hypoazotique - L'acide hypoazotique est séparé par la méthode de blanchiment - (bain de labie) L'azotate de Pb. donnera  $Pb\ SO_4 + H_2O \cdot H_2O$ .

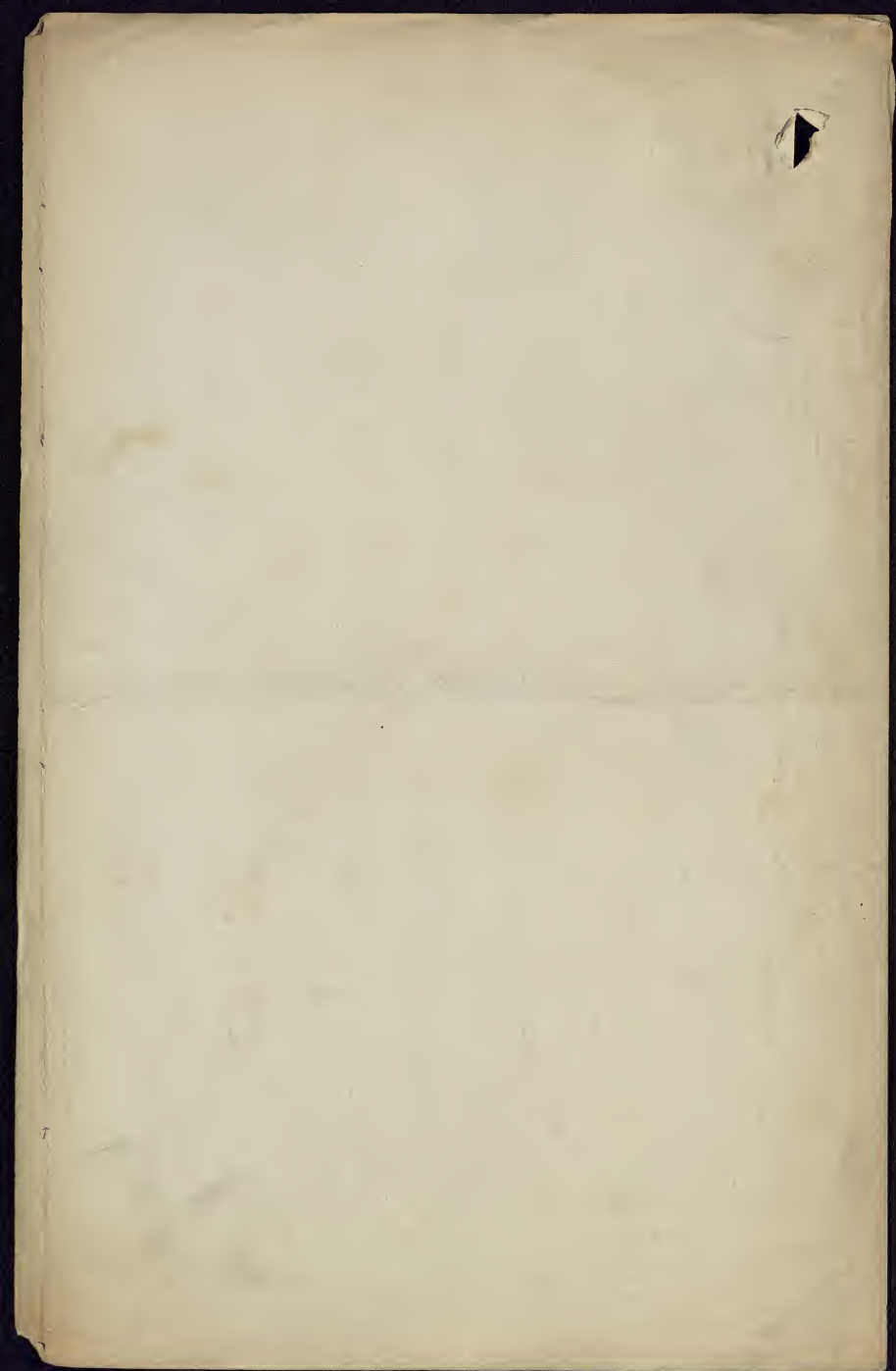
Le temps me manque pour compléter la question - L'acide azotique agit d'autant plus violemment sur ~~les~~ les métaux, qu'il est plus concentré - c'est le contraire pour les métaux - Le Ph. plongé dans l'acide azotique concentré donne de l'acide phosphorique réaction bruyante - Si l'on emploie de l'acide au peu étendu, la réaction est plus calme - Si l'on plonge du fer dans l'acide concentré, aucune action ne se produit - il devient même inattaquable dans l'acide étendu - (état passif). Pour qu'il soit attaqué, il faut le toucher avec une lame de potassium et alors l'attaque se fait.

A. Siccard









Concours de 1<sup>re</sup> année -

La liqueur acide a donné par l'hydrogène sulfuré  
un précipité jaune clair, soluble dans le sulfhydrate d'ammonium  
soluble sans  $\text{H}^+\text{Co}^2$ , donnant avec l'appareil de Marsh des taches  
noires solubles dans  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$  - etc -

As.

Liqueur pptait si neutralisée, et  $\text{H}^+\text{S}$ .

ppté noir avec  $\text{H}^+\text{S}$ .

color. rouge avec  $\text{C}^2\text{H}_3\text{K}^2$

ppté bleu avec ferrocyanure

Fe (max.)

Ppté filtré - Liqueur ne donne pas de  
ppté avec  $\text{H}^+\text{Co}^2$  - ni avec oxalate d' $\text{H}^+\text{Co}^2$ .  
peut obtenir par agitation phosphate ammo-  
-niaco-magnésien -

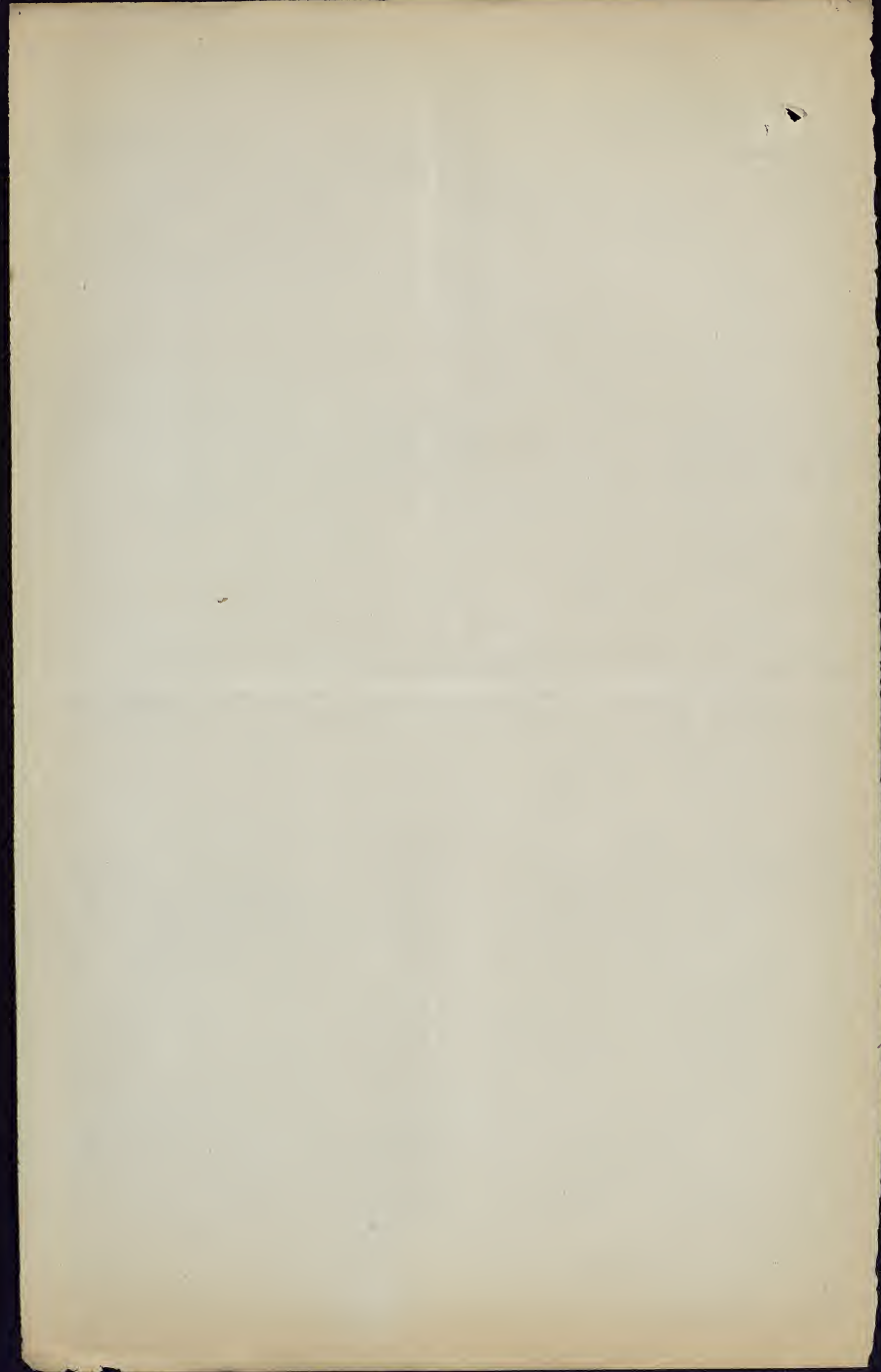
Mg

La liqueur traitée par  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Co}^2$  filtrée - et  
exactement neutralisée donne ppté

$\text{SO}^2$

Distillat dans  $\text{HCl}$

J. Vicario





La chaleur latente de fusion ~~est~~ d'un corps est la quantité de chaleur exprimée en calories qu'il faut donner à l'unité de poids de ce corps pour le fondre sans élever sa température -

La chaleur latente de ~~de~~ volatilisation d'un corps est la quantité de chaleur exprimée en calories qu'il faut donner à un corps pris à sa température de fusion pour le volatiliser vaporiser sans élever sa température -

Ces chaleurs latentes se déterminent par la méthode des mélanges M<sup>rs</sup> Desaiis et de la Provostaye ont établi que la chaleur latente de fusion de la glace est  $79^{\circ}27$ .

